

内殻及び Rydberg 励起状態計算のための hybrid 汎関数の開発(2)

土持崇嗣、中田彩子、今村穰、中井浩巳

早稲田大学理工学部化学科(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】時間依存密度汎関数法(TDDFT法)は、少ない計算コストで定量的な結果を与えることから、価電子励起状態に関して広く用いられてきた。しかし従来の汎関数を用いたTDDFT法は、Rydberg励起状態及び内殻励起状態の記述が良くないことが明らかとなっている。そこで我々は、TDDFT法によって内殻、価電子、Rydberg 励起の全てを高精度に計算するための hybrid 交換相関汎関数 core-valence-rydberg-B3LYP (CVR-B3LYP)を提案した^[1-2]。本研究では、(I)ホルムアルデヒド(CH₂O)およびプロトン化ホルムアルデヒド(CH₂OH⁺)、(II)シチジンに関してCVR-B3LYPを用いて基底・励起状態計算を行い、汎関数の有用性を検討した。

【結果と考察】(I) Fig. 1 にCH₂OおよびCH₂OH⁺に対するいくつかの汎関数を用いたTDDFT(TDHFを含む)計算の平均絶対誤差(MAE)を示す。用いた基底関数はcc-pCVTZ + DH Rydberg基底関数である。いずれの方法でも価電子 価電子(V → V)励起はまずまず良い結果を与えていることが分かる。しかし、一般的に知られているように価電子 Rydberg(V → R)励起では、BLYP, B3LYP, TDHFでMAEが大きくなっている。それに比べてBHHLYPや我々が提案したCVR-B3LYPは、MAEが 0.3 eV以下となっている。一方、内殻が関与する励起では、BLYP, B3LYP, TDHFでは 10 eV以上のMAEであり、BHHLYPではある程度改善されているもののMAEが 2 eV前後と大きいことが分かる。それに対してCVR-B3LYPでは、内殻 価電子(C → V)と内殻 Rydberg(C → R)励起のMAEはそれぞれ 0.48 および 0.43 eVと良い一致を与えることが示された。

(II) meta-Koopmansの定理では、KS軌道エネルギーからイオン化ポテンシャル(IP)を近似的に見積もることを示唆している。CVR-B3LYP汎関数による軌道エネルギーがIPとどの程度対応するかを調べる目的で、シチジン分子内のN原子のK殻からのIPを求めた(Fig. 2)。用いた基底関数は6-311G**である。実験では402.0, 400.5 eVの2本のピークが観測されているが、N1, N2, N3 に対してそれぞれ403.7, 402.8, 401.5 eVと計算され、1~2 eV程度の誤差で再現されることが分かった。実験では、N1 およびN3 が402.0 eV、N2 が400.5 eVのピークに帰属されている。その主な根拠に、N1 とN3 が同一ピリジン環内に存在することが挙げられている。一方、計算ではN1 とN2の重なりが大きく、これを402.0 eVのピークに、そしてN3を400.5 eVのピークに帰属するほうが自然である。N1 とN2はsp³型の結合をしているのに対して、N3はsp²型の結合をしている。一般に内殻軌道からのIPは、結合様式と強く関連することが知られており、我々の新しい帰属はそれに正しく対応している。なお、シチジンの内殻IPに関する研究はSwinburne大学のWang教授のグループとの共同研究として展開している。

[1] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **124**, 094105 (2006).

[2] A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, in press (2006).

[3] J. Maglick, M. M. Beerbom, B. Lagel, and R. Schlaf, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2692 (2006).

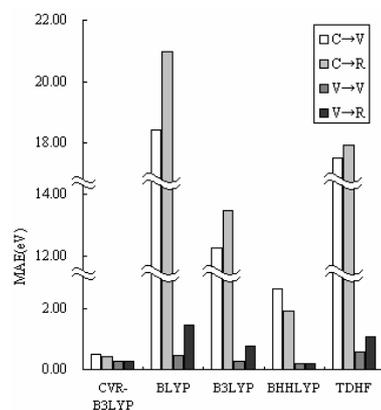


Fig. 1. CH₂O, CH₂OH⁺におけるTDDFTおよびTDHF計算の平均絶対誤差

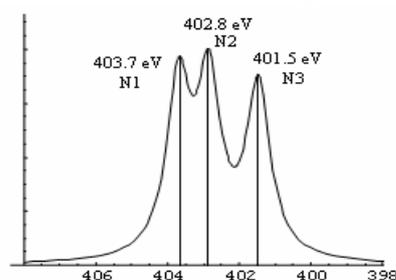
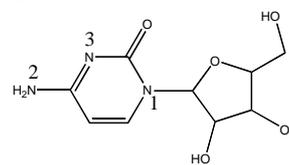


Fig. 2. シチジン分子の N-1s イオン化スペクトル(eV)